

⑤

Int. Cl. 2:

C 04 B 33-04

⑯ BUNDESREPUL & DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



DT 24 25 234 A1

⑪

Offenlegungsschrift 24 25 234

⑫

Aktenzeichen: P 24 25 234.4

⑬

Anmeldetag: 24. 5. 74

⑭

Offenlegungstag: 11. 12. 75

⑮

Unionspriorität:

⑲ ⑳ ㉑

⑥

Bezeichnung:

Verfahren zur Herstellung eines anorganischen Stoffes für die Druckverformung

⑦

Anmelder:

Vereinigte Aluminium-Werke AG, 5300 Bonn

⑧

Erfinder:

Feige, Reinhard, 5300 Bonn; Dams, Robert, 5202 Hennef

FOOT-BET90006

DT 24 25 234 A1

Document AO

Beschreibung

Verfahren zur Herstellung eines anorganischen Stoffes für die Druckverformung Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines für die Druckverformung geeigneten anorganischen Stoffes, der allein oder in Mischung mit weiteren anorganischen oder organischen Substanzen in eine unmittelbar verarbeitbare Masse für die Druckverformung in plastischer, halbtrockener oder trockener Konsistenz zur Herstellung geometrischer Körper überführt werden kann.

Als Ausgangsmaterial für die vorliegende Erfindung dient der bei der Aluminiumoxid-Herstellung nach alkalischer Laugung aus dem Bayer- oder Sinterprozess anfallende Rückstand - Rotschlamm genannt -, ein Abfallprodukt der Aluminiumindustrie.

Die Druckverformung ist allgemein sowohl in der Kunststoffverformung als auch in der Pulvermetallurgie und der Keramik gebräuchlich. So ist bekannt, dass durch Zumischung von anorganischen Substanzen, z.B. Tonen, zum Rotschlamm unter ausschliesslicher 5Zerwen- dung von Wasserzusatz eine plastische Druckverformung zu Ziegeln möglich ist (DP-OS 2 06) 028N.

Ebenfalls ist bekannt, dass ein Gemisch aus getrocknetem Rotschlamm und Bitumen unter entsprechender emperatureinwirkung zu Strassenbelägen druckverformt wird (Dr-PS 2)06 1451.

Um eine gute halbtrockene bis trockene Druckverformung zu ermöglichen, ist die Herstellung eines Granulats erforderlich, das freifliessend und in trockener Form möglichst nichtstaubende Eigenschaften sowie ein möglichst hohes Schüttgewicht aufweisen muss.

Zur Erlangung eines halbtrockenen bis trockenen Granulats aus Rotschlamm allein oder unter homogener Zumischung von anorganischen Substanzen, z.B. Kalk, Flugasche (DT-PS 1 671 229); Tonen, oder/oder unter Zumischung organischer Substanzen, z.B. Thermoplaste, hat sich der Sprühturm als Trockenaggregat und Granulatbildner u.a. bewährt.

Bei der Herstellung von Pulvergranulaten allgemein, welche unter Druckverformung zu geometrischen Körpern weiterverarbeitet werden in der Keramik z.B. in trockener Konsistenz zu Bauelementen für die Hoch- und Niederspannung zur Sicherung und Isolierung (Staetit, Porzellan), ebenfalls zu Fliesen für die Wandverkleidung (Steingut), in plastischer Konsistenz zu Spaltplatten, Isolatorteilen usw. -, gehört es u.a. zur Erzeugung dieses Granulats zum Stand der Technik, dass eine mit Verflüssigungs- bzw. Dispergiemittelzusatz versetzte wässrige Suspension aus miteinander homogenisierten Rohstoffen der Sprühtrocknung zugeführt wird.

Die Suspension enthält nur geringe Anteile an Wasser (max. 40 %) und ist aufgrund des Verflüssigungs- bzw. Dispergiemittelzusatzes pumpfähig und lässt keine Feststoffe absetzen.

Der geringere Wasseranteil bewirkt eine erhebliche Steigerung der Sprühgranulat-Leistung, eine Trockenkosten-Reduzierung und trägt damit zu einer wirtschaftlichen Nutzung dieser Trocknungsart bei.

Ausserdem wird damit das erforderliche hohe Schüttgewicht des Granulats erzielt. Das Granulat ist in der Korngrösse, der Kornverteilung und in der Kornform durch bekannte Variationen in der Verfahrensweise am Sprühturm beeinflussbar.

Die Anwendung dieser Erkenntnisse auf die Trocknung von Rotschlamm allein oder im Gemisch mit anorganischen und/oder organischen Substanzen zu übertragen, ist bisher nicht bekannt.

Um Rotschlamm im filterfeuchten Zustand, der ca. 40 - 45 % Wasser enthält, in gut pumpfähiger Suspension und damit sprühfähig zu erhalten, musste bisher Wasser zugesetzt werden, teils bis zu 20 .

Um wenigstens einen Teil der hohen Trockenkosten einzusparen, stellten sich die Erfinder die Aufgabe, eine Dispersion von Rotschlamm allein oder im Gemisch mit anorganischen oder/und organischen Substanzen unter verringerter Wasserbedarfsmenge herzustellen, die sprühtrocknet ein Granulat ergibt, welches unter produktionstechnischen Druckverformungsbedingungen zu geometrischen Körpern geformt werden kann.

Rotschlamm lässt sich bekanntlich nur schwer mit geringen Wassermengen dispergieren. Als Ursache dieser mangelhaften Dispersionsmöglichkeit ist der wasserlösliche Alkaligehalt anzusehen, der nach der Laugung beim Bayer- oder Sinterprozess allgemein zurückbleibt.

Versuche zur Neutralisation dieser Alkalireste haben ergeben, dass die dann gebildeten Na-Salze in wässriger Lösung meist dissoziieren, der pH-Wert zwar gesenkt, die Verflüssigungswirkung jedoch nicht verbessert wurde.

Überraschenderweise hat sich herausgestellt, dass zwar die bekannten Verflüssigungs- und Dispergiermittel (z.B. Na-aktiviertes Huminat bzw. Ammonium-Ligninsulfonat) eine leichte Dispersionsbildung des Rotschlammes begünstigen, dass die Dispergierbildung aber noch zusätzlich gefördert wird, wenn als weiterer Zusatzstoff Oxalsäure hinzugegeben wird. Die zu verwendende Menge liegt dabei zwischen 1 und 4, bezogen auf trockenen Rotschlamm. Es wird eine freifliessende, stabile über lange Zeit pumpfähige Suspension erhalten, deren Feststoffanteil auch nach längerem Stehen sich nicht absetzt.

Die beigelegten Abbildungen zeigen die Viskositätsminderung des filterfeuchten Rotschlammes (45 % Feuchte) bei Zugabe von verschiedenen Stoffen.

Hier ist die Viskosität (cP) in Abhängigkeit vom Wasserzusatz (Fig. 1), vom Na-Huminatzusatz (Fig. 2), vom Ammonium Ligninsulfonat (Fig. 3) und vom Oxalsäurezusatz (Fig. 4) aufgetragen. Man erkennt die jeweilige Viskositätsminderung mit steigenden Zugaben, insbesondere ist der Effekt in Figur 4 hervorzuheben, der die niedrigsten Viskositätswerte gibt, wobei jeweils die optimalen Ausgangswerte zugrunde gelegt werden, einmal die günstigste Mischung mit Na-Huminat (aus Figur 2, Kurve A in Figur 4) und dann die günstigste Mischung mit Ammonium-Ligninsulfonat (aus Figur 3, Kurve B in Figur 4).

Nachfolgende Beispiele geben das erfindungsgemässe Verfahren im einzelnen wieder.

Der dabei verwendete filterfeuchte Rotschlamm (45 % Wassergehalt) enthält, bezogen auf Trockensubstanz: 18,3 % Fe₂O₃, 28,5 % Al₂O₃, 13,7 ss SiO₂, 10 % Na₂O, davon 1,5 ffi in wasserlöslicher Form, 6,5 % TiO₂ und ca. 1 ffi CaO. Dieser Rotschlamm weist thixotrope Flieseigenschaften auf.

Beispiel 1 Werden 5 kg dieses filterfeuchten Rotschlammes mit Wasser versetzt, so wird bereits eine Viskositätsminderung erreicht.

Tabelle 1 Wasserzusatz Wasserzusatz Wassergehalt Viskosität in g in % in ffi (cP) bei 18 UpM

0	0	45	10.000
22,5	10	49,5	5.000
45	20	54	3.000

67,5 30 58,5 2.000 Werden 5 kg dieses filterfeuchten Rotschlammes mit einem Natrium Huminat versetzt, so stellt sich ein Viskositätsminimum mit einem Zusatz von ca. 3 % ein.

Tabelle 2 Verfl.-mittel- Zusatz Wassergehalt Viskosität Zusatz in g in % in ffi (cP) bei 18 UpM

0	0	45	10.000
27,5	0,55	45	8.900
55	1,10	45	7.700
82,5	1,65	45	6.600
110	2,20	45	6.000
123,75	2,47	45	5.000
137,50	2,75	45	4.700
151,25	3,02	45	4.000

165 3,30 45 4.500 Beispiel 2 Werden 5 kg des gleichen filterfeuchten Rotschlammes mit einem Ammonium-Ligninsulfonat versetzt, so wird ebenfalls ein Minimum an Viskosität festgestellt bei einem Zusatz von 3,3 %.

Tabelle 3 Verfl.-mittel Zusatz Wassergehalt Viskosität in g in ss in ffi (cP) bei 18 UpM

0	0	45	10.900
55	1,10	45	5.800
110	2,20	45	3.800

137,50 2,75 45 3.600

165 3,30 45 3.300

220 4,40 45 3.500

275 5,50 45 5.400 Wird erfindungsgemäss verfahren, indem dem filterfeuchten Rotschlamm 0,3 - 6 %, vorteilhaft 1,0 - 3,0 ffi Oxalsäure, bezogen auf die Rotschlamm-Trockensubstanz, zugemischt werden, so wird neben einer Gasentwicklung eine Wärmereaktion, begleitet von einer gering dünnflüssig werdenden Konsistenz, beobachtet. Dieser Vorgang ist bei der Reaktion einer Lauge mit einer Säure zu Salz- und Wasserbildung bekannt. Die hierbei gebildete Wassermenge ist jedoch so gering, dass sie als Ursache der verflüssigenden Wirkung des Rotschlammes auszuschliessen ist. Wird anschliessend nachdem das Entgasen abgeschlossen ist, der Suspension ein handels übliches, vorzugsweise ein Na-aktiviertes Huminat oder Ammonium Ligninsulfonat enthaltendes Verflüssigungsmittel bis max. 6 % zugemischt, so erhält man eine stabile pumpfähige, thixotropiefreie Suspension.

Beispiel 3 5 kg filterfeuchter Rotschlamm (45 % Wassergehalt) werden mit 1,1 % = 55 g Oxalsäure, 96 - 100 % Reinheit, kristallin, vermischt. Nach wenigen Minuten wird die nach Beispiel 2 optimal ermittelte Menge Na-Huminat von 3 % = 150 g zugegeben. Bei 18 UpM beträgt die Viskosität 2.200 cP.

Werden 5 kg des gleichen Rotschlammes in vorherbeschriebener Weise mit 1,65 % = 82,5 g Oxalsäure versetzt und nach einer Reaktionszeit von wenigen Minuten mit 3 ffi = 150 g Na-Huminat versetzt, so stellt sich eine Viskosität (18 UpM) von 1.900 cP ein.

abelle 4 Oxalsäure- Zusatz Na-Huminat- Wassergehalt Viskosizusatz zusatz tät in g in % in % in ss cP

0 0 3 45 4.000 100

55 1,1 3 45 2.200 55

82,5 1,65 3 45 1.900 47,5 Beispiel 4 5 kg filterfeuchter, 45 % Wasser enthaltender Rotschlamm werden zunächst mit 1,1 ffi = 55 g Oxalsäure, 96 - 100 Reinheit, kristallin, vermischt und nach wenigen Minuten 3,3 = 165 g Ammoniumligninsulfonat, entsprechend der optimal ermittelten Menge nach Beispiel 3 zugegeben.

Es wird eine Viskosität (18 UpM) von 2.200 cP festgestellt.

Bei einem erneuten Ansatz von 5 kg des gleichen Rotschlammes mit 1,65 ffi = 82,5 g Oxalsäure und einer anschliessenden Zumischung von 3,3 % = 165 g Ammoniumligninsulfonat wird eine Viskosität (18 UpM) von 1.500 cP gemessen.

abelle 5 Dicarbons.- Zusatz NH4-Lignin- Wasser- Viskosität zusatz sulfonat gehalt (18 UpM) in g in ffi in % in % cP

0 0 3,3 45 3.400 100

55 1,1 3,3 45 2.200 64

82,5 1,65 3,3 45 1.500 44 Beispiel 2 a) Ein ron-Rotschlamm-Gemisch, hergestellt aus filterfeuchtem Rotschlamm (45 ffi Wassergehalt 5,45 kg und einem Ton (20 % Wassergehalt, Analyse der getr. Substanzen in %: G.V. 6,5 - 7;

SiO₂ 70,5; Al₂O₃ 12 - 16; Fe₂O₃ 4; CaO 0,5 - 1,5; K₂O 2,4

2,6; Na₂O 0,2 - 0,3; TiO₂ 0,5 - 0,7); 2,5 kg der Mischung ent hält 37 % Wasser.

Zur Erstellung eines gut pumpfähigen Suspension wird wie folgt ver fahren:

5,45 kg Rotschlamm werden mit 1,65 % = 90 g Oxalsäure (96 - 100 %

Reinheit) kristallin, versetzt, mit einem schnellaufenden Rührwerk gemischt, anschliessend werden 3 % = 163 g Na-Huminat (bzw. 3,3 % = 180 g Ammoniumligninsulfonat) zugesetzt und nach etwa 1 - 2 Minuten unter Rühren der auf 3 - 5 mm Schnitzel vorzerkleinerte Ton in etwa fünf Mengenteilen von ca. 500 g zugesetzt.

Die Viskosität dieser Mischung beträgt 1.150 cP, bei 18 UpM gemessen.

b) Wird der gleiche Mengenteile Rotschlamm und Ton ohne Jegliche Ver wendung von Verflüssigungsmittel und unter ausschliesslicher Ver wendung von Wasser bis auf eine Viskosität von 1.150 cP (bei 18 UpM gemessen) gebracht, so wird ein Wassergehalt, gesamt, von 90 % benötigt.

Diese Suspension setzt bereits in Ruhe gehalten nach 1 Stunde derart ab, dass sich am Gefässboden in feste Schicht Feststoff gebildet hat.

Diese Erscheinung steht im krassen Gegensatz zur verflüssigten Suspension, die in Ruhe gehalten auch nach 2-tägigem Stehen nicht absetzt.

c) Das sprühgetrocknete Granulat, aus der erfindungsgemäss behandelten Suspension hergestellt, weist im Gegensatz zu einer ausschliesslich mit Wasser behandelten Suspension ein um ca. 70 % höheres Schüttgewicht auf. Ausserdem wird die Leistung des Trockners um ca. 500 fff gesteigert.

Das erzeugte Granulat ist hochwertig, gut rieselfähig, im trockenen Zustand wenig staubend, gekennzeichnet durch ein hohes Schüttgewicht und unter Zusatz von Wasser wieder bis in die plastische Konsistenz rückführbar.

Die nach der Sprühtrocknung im Granulat verbleibenden geringen Mengen Alkalidicarbonat beeinflussen den Vorgang der Druckverformung bis 300 kp/cm nicht. Der gebildete Körper ist, unter ausschliesslicher Verwendung von Rotschlamm in Verbindung mit organischen Substanzen, z.B. Kunststoffderivaten, trotz verbleibender Oxalatreste beständig.

Der Körper unter Verwendung von Rotschlamm mit anorganischen Substanzen, der einer anschliessenden pyrotechnischen Behandlung, d.h.

einer Erhärtung oberhalb 100000, zugeleitet wird, erfährt durch diesen Brennvorgang trotz des Oxalats, das sich bekanntlich zusetzt, keine negative Beeinflussung.

Das erfindungsgemässe Verfahren gestattet es also, den ausschliesslich in sehr feuchter Konsistenz anfallenden Rotschlamm, wenn er in getrockneter oder angetrockneter Form eingesetzt werden muss, unter wirtschaftlich vertretbaren Aspekten auch in homogener Mischung mit anorganischen oder/und organischen Substanzen zu trocknen und einer nachfolgenden Druckverformung zuzuleiten. Damit öffnen sich für diesen in der Aluminiumoxid-Produktion in grossen Mengen anfallenden Abfall stoff weitere wesentliche Anwendungsgebiete.

Daten aus der esp@cenet Datenbank - - l2

110201-133

Ansprüche

Patentansprüche

Verfahren zur Herstellung eines für die Druckformung geeigneten anorganischen Stoffes, dadurch gekennzeichnet, dass durch Zufügen eines Viskositätserniedrigers neben den bekannten Verflüssigungsmitteln deren Viskosität noch weiter erniedrigt wird.

2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als anorganischer Stoff feuchter Rotschlamm verwendet wird.

3) Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass als Viskositätserniedriger eine Dicarbonsäure verwendet wird.

4) Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicarbonsäure vor den bekannten Verflüssigungsmitteln zugegeben wird.

5) Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicarbonsäure in Mengen von 1 - 4 % zugegeben wird.

Leerseite

Daten aus der esp@cenet Datenbank - - 12

FOUOFT-SET90006

Translation
Int. Cl.²: C 04 B 33-04 ; DT 24 25 234 A1

Federal Republic of Germany

German Patent Office

11 First Publication of Patent Application 24 25 234

21 File No. P 24 25 234.4

22 Filing Date: May, 24, 1974

43 Date of first publication: Dec. 12, 1975

30 Priority Date:
32 33 31 -

54 Title: Process for the production of an inorganic material for pressure moulding

71 Applicant: Vereinigte Aluminium-Werke AG, 5300 Bonn

72 Inventors: Feige, Reinhard, 5300 Bonn; Dams, Robert, 5202 Hennef

102011-133-110201

11.75 509 850/446

6/70

Description

Process for the production of an inorganic material suitable for pressure moulding.

The invention relates to a process for the production of an inorganic material suitable for pressure moulding, which may be transformed, whether together with further inorganic or organic substances into a mass suitable to be instantly transformed into geometric bodies by pressure whether having a plastic, or half dry or a dry consistency.

The present invention uses as a raw material a sludge found as a byproduct during production of Aluminum Oxide according to the Bayer - or Sinter process resulting from the alkaline treatment, which is called **"Red Sludge" and is a waste material of the Aluminum industry.**

Pressure moulding is common in the forming of plastic materials, in powder metallurgy or ceramic industry. It is known in the art to produce tiles by forming the tiles under pressure from a plastic mass obtained (First publication of German Patent application 206028N) by adding inorganic materials to Red Sludge, for instance various clays, and by adding water that renders the material malleable.

It is also known in the art to transform under pressure mixtures of dried Red Sludge and Asphalt (German Patent 206 1451, with the help of the necessary heat into road covers.

In order to realize pressure moulding with half dry to dry materials, **one needs granules, that show free flow, that are non dusting in their dry state and that show a maximum in bulk density.**

The spray tower has become a proven tool to spraydry and granulate into half dry or into dry granules Red Sludge alone, or homogeneous mixtures of Red Sludge and for instance lime, Fly Ash (German Patent DT-PS 1 671 229), clays and / or homogeneous mixtures of Red Sludge and organic materials for instance thermoplastic substances.

For the production by pressure molding of various geometrically formed bodies are also used common powder granules. These geometrical formed bodies are for instance construction elements in low and high voltage applications for security installations and isolating materials in the ceramic industry. They are produced from rather dry granules (staeftite and porcelain), other examples are are slabs and wall coating (stone ware), these may be produced just like isolator parts from granules with a plastic consistency

It is current state of the art for the production of those common powder granules to spraydry aqueous suspensions, comprising the corresponding homogenized raw materials and liquefying and/ or dispersing additives.

Said suspension contains only small amounts of water (max. 40%) and is pumpable due to the addition of said plasticizing and dispersing additives; solids will not settle in these suspensions.

The small water content leads to a significant increase in the performance of the spraygranulator, reduces drying cost and makes this drying process to be economical.

Moreover it conveys to the granules the required high bulk density. Granules may be produced in specific size, sieve line or shape by known variation in the production procedure in the spray tower.

It is not yet known in the art to apply above mentioned knowledge to the drying process of Red Sludge, whether alone or whether as a mixture with inorganic and/ or organic substances.

In order to transform Red Sludge filter cake, with a water content of 40 - 45%, into a pumpable suspension and in order to make it apt for spray granulation, it had to be mixed with up to 20% water.

In order to economize at least part of the high drying cost the inventors aimed to conceive a dispersion of Red Sludge alone or of Red Sludge together with Inorganic and/ or organic substances that required less water for producing a granule via the spray drying process, granules that could be pressure molded into geometrical bodies.

90006133-110201

It is known that Red Sludge is dispersed only under great difficulty with a small amount of water. The reason for this difficulty is found in the content of water soluble alkalines that remain in the Red Sludge due to the Bayer- or Sinterprocess.

It has been tried to neutralize these alkalines; but it has been found that the subsequently formed sodium salts dissociate again in water, and even though the pH value is lowered the liquefaction effect shows no improvement.

Surprisingly it has been found, that the known liquifiers and dispersants (e.g. Sodium activated Huminate or Ammonium Lignosulfonate)) contribute to an improvement of Red Sludge forming a dispersion and that formation of a dispersion is further enhanced if oxalic acid is added as further additive. The necessary amount is between 1 and 4, per dry Red Sludge. This addition leads to a suspension that is freely flowing, is pumpable for a long time and whose solids do not settle even after a prolonged standing.

Enclosed figures show the decrease in viscosity of the Red Sludge filter cake (45% water) after addition of various substances.

They show viscosity (cP) as a function of water addition (Fig. 1), of addition of Na-Huminate (Fig. 2), of addition of Ammonium Lignosulfonate (Fig. 3) and the addition of oxalic acid (Fig. 4). Obviously viscosity decreases with increasing addition. The lowest viscosities are found in Fig.4, whereby these built onto the optimal mixtures, with Na-Huminate (from Fig.2, and curve A in Fig. 4) and with Ammonium-Lignosulfonate (from Fig.3, curve B in Fig. 4).

The following examples describe the process according to the invention.

The Red Sludge filter cake used had 45% water and also contained with respect to dry substance: Fe_2O_3 , 18.3%, Al_2O_3 , 28.5%, SiO_2 , 13.7%, Na_2O , 10%, Na_2O , watersoluble, 1.5%, TiO_2 , 6.6% and CaO , approx. 1 %. This Red Sludge is thixotropic.

Example 1: A decrease in viscosity is already obtained by adding water to Red Sludge

Table 1

Water Addition (cP)	Water Add. %	Water Content	Viscosity
100	0	45	10.000
22.5	10	49.5	5.000
45	20	54	3.000
67.5	30	58.5	2.000

Adding Na-Huminate to 5kg of this filter cake results in a viscosity minimum at approx. 3%

Table 2

Liquefier Addition viscosity(cP)	Addition, % per total	water content	
0	0	45	10,000
27.5	0.55	45	8,900
55	1.1	45	7,700
82.5	1.65	45	6,600
110	2.2	45	6,000
123.75	2.47	45	5,000

137.5
151.25
165

2.75
3.02
3.3

45
45
45

4,700
4,000
4,500

FOOT" BETS0006

Example 2: Adding Ammonium -Lignosulfonate to 5kg of the same Red Sludge will again lead to a minimum of viscosity at a dosage of 3.3%.

Table 3			
Liquefier Addition viscosity(cP)	Addition, % per total	water content	
0	0	45	10,900
55	1.10	45	5,800
110	2.2	45	3,800
137.5	2.75	45	3,600
165	3.30	45	3,300
220	4.40	45	3,500
275	5.50	45	5,400

FOOT - BETROUW

If one proceeds according to the invention and adds 0.3 - 6%, preferably 1.0 - 3.0 % per weight on dry substance of oxalic acid to the filter cake of Red Sludge, gas will develop together with some heat and the sludge does slightly decrease in viscosity. This is a known observation when reacting a base with an acid to form salt and water. However, the amount of water formed during this reaction is far too small to be responsible for the viscosity decrease of the Red Sludge. If one adds, after the development of gas has ended, to the suspension a commercially available Liquefier, preferably Sodium activated Huminate or Ammonium-Lignosulfonate in an amount of up to 6% a stable, pumpable suspension is obtained that no longer is thixotropic.

Example 3: 5kg of Red Sludge with a water content of 45% are mixed with 1.1%, i.e. 55g of oxalic acid, 96-100% pure, crystalline. After a few minutes are added Sodium-Huminate in an amount of 3%, i.e. 150g, as determined to be the optimum amount according to example 2. Viscosity at 18 rpm is 2,200cP.

If 5kg of the same Red Sludge are mixed as previously described with 1.65%, i.e. 82.5g of oxalic acid and after a reaction time of a few minutes are mixed with 3.3%, i.e. 150g Sodium-Huminate, then viscosity decreases to 1,900 cP at 18 rpm.

Table 4

Add. Oxalic Acid g	Add. Oxalic Acid %	Add. Na-Huminate%	Water Content	Viscosity(cP)	
0	0	3	45	4,000	1
55	1.1	3	45	2,200	
82.5	1.65	3	45	1,900	4

Example 4: 5kg of Red Sludge with a water content of 45% are mixed with 1.1%, i.e. 55g of oxalic acid, 96-100% pure, crystalline. After a few minutes are added 3.3%, i.e. 165 g of Ammonium Lignosulfonate, as determined to be the optimum amount according to example 3. Viscosity at 18 rpm is 2,200cP.

Doing the same experiment with 5kg of the same Red Sludge and adding 1.65%, i.e. 82.5g of oxalic acid and adding subsequently 3.3%, i.e. 165g of Ammonium-Lignosulfonate will lead to a viscosity of 1,500 cP at 18 rpm

Table 5

Add. Oxalic Acid g	Add. Oxalic Acid %	Add. NH ₄ Lignosulf.%	Water Content	Viscosity(cP)	
0	0	3.3	45	3,400	1
55	1.1	3.3	45	2,200	
82.5	1.65	3.3	45	1,500	

Example 2a: A mixture of 5.45kg Red Sludge filter cake with 45% water content and of 2.5 kg of a clay (20% water with the following analysis for dry substance in % G. V. 6.5 - 7; SiO_2 70.5, Al_2O_3 12 - 16, Fe_2O_3 4, CaO 0.5 - 1.5, K_2O 2.4 - 2.6, Na_2O 0.2 - 0.3, TiO_2 0.5 - 0.7) will contain approx. 37 % water.

A slurry, that is easily pumped is produced as follows :

In a vessel with a fast running agitator are mixed 5.45 kg of Red Sludge and 1.65%, i.e. 90g of oxalic acid (purity 96 - 100%, crystalline); thereafter are added 3% i.e. 163g of Na-Huminate (or 3.3%, i.e., 180g) NH_4 -Lignosulfonate). After agitating for 1 - 2 minutes are added under agitation in 5 times 500g of clay each time. The clay is added in form of 3-5 mm big cut pieces .

The viscosity of this mix is 1.150 cP at 18 rpm.

b) In order to decrease the viscosity of the same mixture of Red Sludge and clay without any liquefier but with water to the same viscosity of 1.150 cP at 18 rpm, one needs 90% of water content.

This suspension settles when resting, already after 1 hour, such as to form a coat of solid deposit on the bottom of the mixing vessel.

102011"8ET90005

This phenomenon is in strict contrast to the behaviour of the same suspension that has been produced with the liquefiers and that even after a 2 days rest does not deposit or settle.

- c) The spray dried granules produced from the slurry according to the invention shows a bulk density that is 70% higher than the one of granules produced from the slurry diluted with water only. Furthermore the performance of the spray tower is increased by approx. 500%.

The produced granules are high in quality, flow well, don't dust even when dry and are characterized by a high bulk density. By adding water to them they are easily transformed into a plastic malleable consistency.

The small amount of alkali carbonate that remains in the granules after spray drying does not influence pressure casting up to a pressure of 300kp/cm. The resulting body, when made exclusively from Red Sludge in conjunction with organic substances, e.g. plastics derivatives, is stable despite the presence of remaining oxalates.

The body that has been cast by using Red Sludge in conjunction with inorganic substances and that will be fire hardened thereafter, which means that it will be hardened at temperatures above 1000 degrees C, is not negatively impacted by the influence of the heat even though oxalate is present and decomposed.

The process according to the invention thus allows to dry Red Sludge, -that arrives as a byproduct exclusively in a very moist consistence-, economically, if this sludge must be used either in a dry or partially dried state, and even as a homogeneous mixture with organic and /or inorganic substances, and to use these materials for pressure moulding. Therefore, for a waste product that occurs in big quantities in the aluminum industry new significant applications may be realized.

11.02.01

Claims:

- 1) Process for the production of an inorganic substance suitable for pressure moulding characterized by, that by adding a viscosity reducer besides the known liquefiers, its viscosity will be further reduced
- 2) Process according to claim 1 characterized by the use of moist Red Sludge as inorganic substance
- 3) Process according to claims 1 and 2, characterized by the use of a Di-Carbonic Acid as a viscosity reducer
- 4) Process according to claims 1 to 3 characterized by adding the Di-Carbonic Acid before adding the known liquefiers
- 5) Process according to claims 1 to 4 characterized by adding the Di-Carbonic Acid in amounts of 1 - 4%.

90006138-110201